

R1546

## アルミニウム含有金属酸化物ナノ粒子へのリチウム脱挿入反応機構解明 その 2

### Local structure analysis of the charge-discharge process for conversion reaction of the binary metal oxide containing aluminum ion by XAFS measurement part 2

園山範之<sup>a</sup>, 吉田怜史<sup>a</sup>, 塚田哲也<sup>a</sup>, 水野晃爾<sup>a</sup>, 青井智克<sup>b</sup>,

Noriyuki Sonoyama, Tetuya Tukada, Teruchika Mizuno, , Satoshi Yoshida, Tomokatsu Aoi

<sup>a</sup>名古屋工業大学院工学研究科, <sup>b</sup>名古屋工業大学 工学部

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering Science, Nagoya Institute of Technology, <sup>b</sup>Nagoya Institute of Technology

層状複水酸化物 (LDH) の低温焼成体は二価と多価 (三価～五価) の陽イオンと電荷補償のために導入された陽イオン欠損が岩塩型構造の陽イオンサイトにランダムに分布した固溶体微粒子を形成する。M-Al 系酸化物固溶体 (M: Ni, Co, Mn, Fe, Zn) はコンバージョン型リチウムイオン電池負極として用いた際に、酸化ニッケルと比べて高い容量と優れた電圧特性を示すが金属によっては可逆容量が低いものも存在する。本研究では様々な M-Al 系酸化物固溶体固溶系において、XANES 測定によりその反応機構の追跡を行った。

In order to investigate fine structure of conversion anode materials, binary metal oxides model system was constructed. Binary metal oxide nanoparticles were obtained by utilizing layered double hydroxides as a precursor. Fine structure change of Mn-, Co-, Fe- and Zn-Al binary metal oxides was investigated by using XAFS measurement at each voltage. It was found that aluminum ion are reversibly reduced and oxidized during charge-discharge processes for Mn- and Co-Al binary metal oxides, whereas the reduced Al was not oxidized reversibly for Fe- and Zn-Al binary metal oxides.

**Keywords:** layered hydroxides, Al K-XANES, anode material of lithium ion battery

**背景と研究目的:** NiO などの金属酸化物ナノ微粒子は、低電位領域において Li との可逆的な電極反応 (コンバージョン反応) により大容量が得られることが報告されている。しかし、代表的なコンバージョン負極材料の多くは、低電位領域における容量が乏しく、サイクル性が悪いなどといった課題が存在する。これらの問題を解決するためには、活物質のナノ微粒子化や異種金属の導入等が有効であることから、本研究では活物質となる金属酸化物固溶体の前駆体として、層状複水酸化物 (LDH) に注目している。

これまでに当研究室では、本来反応不活性である Al や Ti などの軽金属を固溶させた LDH 低温焼成体が良好なコンバージョン負極特性を示すことを報告し [1, 2]、Al K 端 XAFS 測定により充放電中の Al 吸収端の可逆的シフトを確認し、改善された電気化学特性が Al の酸化還元起因する可能性を示した。我々は更なる容量改善のコストダウンを目指し、MnO, FeO, CoO, ZnO への Al イオンの固溶を試みた。その結果、MnO および FeO では岩塩型構造の母体に、ZnO ではウルツ鉱型母体中にそれぞれ Al が導入されたナノサイズの

固溶体を得られた。これらの試料の電気化学特性を評価すると、Mn-Al 系と Co-Al 系においては可逆容量の大幅な改善が見られたにもかかわらず、Zn-Al 系、Fe-Al 系では可逆容量はむしろ低下した。本研究ではこれら軽金属の反応性や詳細な構造について詳細に調査するために、Al K 端の XANES 測定を行うことで複合金属酸化物の Al 周辺の微細構造に関する考察を行い、さらにコンバージョン反応過程における活物質の局所構造変化の追跡を行った。

**実験:** アルゴン雰囲気下で  $M(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (M: Mn, Fe, Co, Zn) と置換する金属塩 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) を所定の配合比で水に溶解し、NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合水溶液を滴下することで M-Al 系 LDH を合成した。さらにアルゴン気流下での低温熱処理により、目的物である複合金属酸化物を得た。活物質, AB, PTFE を 33:66:1 の重量比で混合した合剤を XAFS 測定用の電極として用い、対極を Li 箔、電解液を  $\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{DEC}, 3:7(\text{v}/\text{v}))$  として、各電位まで充放電を行い、アルゴン置換グローブボックス中で分解し、洗浄後トランスファーピッセル

へ移し、XANESスペクトルの測定を行った。

測定は立命館大学SRセンター BL-13にて、Ni-Al LDH焼成体の構成成分であるAlのK吸収端XANES測定をおこなった。分光結晶はKTP(011)を用い、測定モードは試料電流による全電子収量と蛍光法を併用して行った。

**結果、および、考察：** 岩塩型構造中の予想されるLDH低温焼成後の構造をFig. 1に示す。LDHを加熱すると300~450°Cの温度領域で水酸基の脱水縮合及び層間アニオンの分解脱離が起こる。この温度領域においては置換金属が立方晶系岩塩型の母体酸化物中に固溶した酸化物が生成する。この固溶体は、電荷補償により陽イオン欠損を有していると予想される。ウルツ鉱型のZn-Al系でも同様に、陽イオンサイトの欠損により電荷補償がなされていると思われる。

各固溶体系試料のAl-K端のXANESスペクトルを示す。Al-K端のFe, Mn, Co系のXANESスペクトルは以前に報告したNi-Al系とほぼ一致し、アルミニウムイオンは3価の状態が存在すると予想される。Mn, Fe系はCo-Al系に比べややブロードなスペクトルを示した。これは、これらの系は不純物として3価の遷移金属イオンを含む相が混在するためと思われる。一方、Zn-Al系では、他の系と異なる形状のスペクトルを示したが、これは4配位のウルツ鉱型構造中に存在するためと考えられる。Mn-Al系試料の充放電過程でのAl-K端のXANESスペクトル変化をFig. 3(a)に示す。吸収端は放電に従い、低エネルギー側へシフトし、充電とともに元の位置に戻った。これはアルミニウムの可逆な還元・酸化を示唆し、先に報告したNi-Al系の結果と一致した。Fig. 3(b)にZn-Al系試料における充放電過程でのXANESスペクトルを示す。放電に従い、低エネルギー側へのシフトを示したが、充電過程においてスペクトルの低エネルギー側へのシフトが見られ、Alイオン還元を示唆したが、充電過程においてはスペクトルは可逆なシフトを示さず、Alは酸化されていないと思われる。同様な傾向はFe-Al系試料にも見られた。このアルミニウムイオンの不可逆な酸化還元は、Zn-Al, Fe-Al系試料の充放電における低い可逆容量と一致しており、Alイオンの不可逆な還元・酸化が、電極特性低下の原因となっていると考えられる。

## 文 献

[1] 12. Z. Quan, S. Hayashi H. Tanimura, N. Sonoyama, J. Mater. Chem. A (2013) 1, 8848.

[2] Z. Quan, E. Ni, Y. Ogasawara, N. Sonoyama, Solid State Ionics, (2014) 62, 128.

## 論文・学会等発表 (予定)

[1] 青井智克、園山範之 笠原佳孝、水野晃爾、園山範之、電気化学会第83回大会講演番号 PS96.

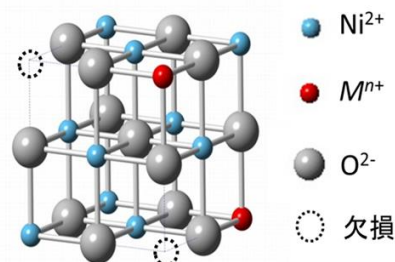


Fig. 1 The structure model for binary metal oxides.

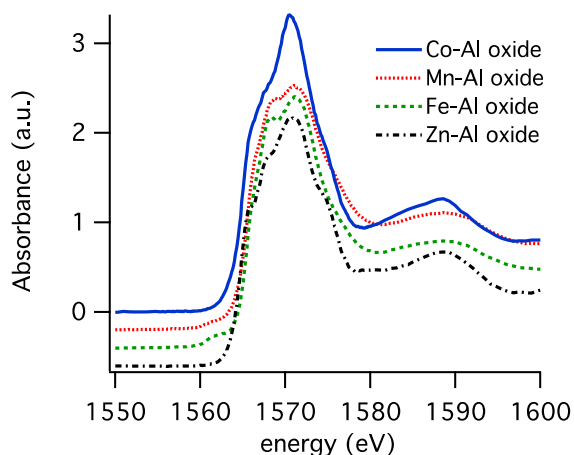


Fig. 2 Al K-edge-XANES spectra of Co-, Mn-, Fe- and Zn-Al oxides.

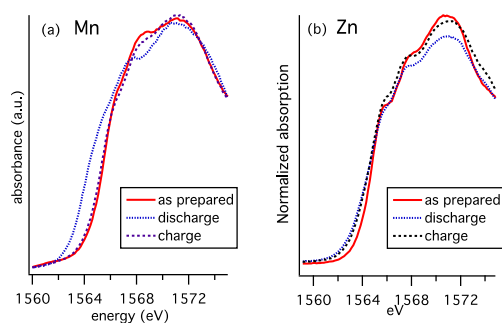


Fig. 3. Al K-edge XANES spectra of (a) Mn-Al oxide (b) Zn-Al oxide during discharge and charge processes.